

IMPACT-RESISTANT POLYSTYRENE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP8151492
Publication date: 1996-06-11
Inventor: OKADA AKIHIKO; SATO NOBUYUKI; MASUYAMA AKITOSHI
Applicant: IDEMITSU PETROCHEMICAL CO
Classification:
- **international:** C08L23/00; C08L25/00; C08L25/04; C08L53/00; C08L53/02; C08L71/00; C08L71/12; C08L23/00; C08L25/00; C08L53/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08L25/04; C08L23/00; C08L53/02; C08L71/00
- **European:**
Application number: JP19940292668 19941128
Priority number(s): JP19940292668 19941128

[Report a data error here](#)**Abstract of JP8151492**

PURPOSE: To provide a syndiotactic polystyrene resin composition greatly improved in impact resistance and extensibility without deteriorating the thermal stability.
CONSTITUTION: This composition consists of 5-98wt.% styrene polymer having a syndiotactic structure and 2-95wt.% styrene/diene diblock copolymer, styrene/diene/styrene triblock copolymer or styrene/diene random copolymer having a degree of hydrogenation of 70-98mol%.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-151492

(43)公開日 平成8年(1996)6月11日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 08 L 25/04 | L D X | | | |
| 23/00 | L C H | | | |
| 53/02 | L L Y | | | |
| 71/00 | L Q P | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

| | | |
|----------|------------------|--|
| (21)出願番号 | 特願平6-292668 | (71)出願人 000183657 出光石油化学株式会社 東京都港区芝五丁目6番1号 |
| (22)出願日 | 平成6年(1994)11月28日 | (72)発明者 岡田 明彦 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油 化学株式会社内 |
| | | (72)発明者 佐藤 信行 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油 化学株式会社内 |
| | | (72)発明者 増山 明年 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油 化学株式会社内 |
| | | (74)代理人 弁理士 大谷 保 |

(54)【発明の名称】 耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 耐熱安定性を損なうことなく、耐衝撃性及び伸び性を大きく向上させたシンジオタクチックポリスチレン系樹脂組成物を提供すること。

【構成】 (a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体5~98重量%及び(b) 水素添加率が70~98モル%であるスチレン-ジエン-ジブロック共重合体又はスチレン-ジエン-スチレン-トリブロック共重合体又はスチレン-ジエン-ランダム共重合体2~95重量%より成る耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体5～98重量%及び(b) 水素添加率が70～98モル%であるスチレン-ジエン-ジブロック共重合体又はスチレン-ジエン-スチレン-トリブロック共重合体又はスチレン-ジエン-ランダム共重合体2～95重量%より成る耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 (a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体5～98重量%，(b) 水素添加率が70～98モル%であるスチレン-ジエン-ジブロック共重合体又はスチレン-ジエン-スチレン-トリブロック共重合体又はスチレン-ジエン-ランダム共重合体及び(c) オレフィン成分を含有するゴム状弾性体又はポリオレフィンより成り、(b) 成分と(c) 成分の合計が2～95重量%である耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 (a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体5～98重量%，(b) 水素添加率が70～98モル%であるスチレン-ジエン-ジブロック共重合体又はスチレン-ジエン-スチレン-トリブロック共重合体又はスチレン-ジエン-ランダム共重合体1～90重量%及び(d) ポリフェニレンエーテル0.5～5重量%より成る耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 (a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体5～98重量%，(b) 水素添加率が70～98モル%であるスチレン-ジエン-ジブロック共重合体又はスチレン-ジエン-スチレン-トリブロック共重合体又はスチレン-ジエン-ランダム共重合体、(c) オレフィン成分を含有するゴム状弾性体又はポリオレフィン及び(d) ポリフェニレンエーテル0.5～5重量%より成り、(b) 成分と(c) 成分の合計が1～90重量%である耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物100重量部に対し、(e) 無機充填材0.5～350重量部を配合してなる耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物100重量部に対し、(e) 無機充填材0.5～350重量部及び(f) (a) 成分との相溶性又は親和性を有し、かつ極性基を有する重合体0.3～10重量部を配合してなる耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項7】 (b) 成分が水素添加率が70～98モル%であるスチレン-ブタジエン-ジブロック共重合体、スチレン-イソブレン-ジブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン-トリブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン-トリブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-ランダム共重合体又はスチレン-イソブレン-ランダム共重合体である請求項1～6のいずれか1項に記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂

組成物。

【請求項8】 (c) 成分が水素添加スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、エチレン-ブロピレン共重合体、エチレン-ブロピレン-ジエン共重合体、ポリブロピレン又はポリエチレンである請求項2, 4, 5, 6又は7に記載の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気・電子材料(コネクタ、プリント基板等)、産業構造材、自動車部品(車両搭載用コネクター、ホイールキャップ、シリンドーヘッドカバー等)、家電品、各種機械部品、パイプ、シート、トレイ、フィルム等の産業用資材の成形に好適なシンジオタクチック系耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体(以下、SPSと略すことがある。)は、優れた耐熱性、耐薬品性を示すが、耐衝撃性が低いため材料として用いる適用範囲が限られていた。そのため、SPSにゴム状弾性体や他の熱可塑性樹脂をブレンドすることによりSPSの耐衝撃性の改良が行われてきた(例えば、特開昭62-257950号公報、特開平1-146944号公報、特開平1-182344号公報、特開平1-279944号公報、特開平2-64140号公報など)。例えば、SPSにゴム状弾性体としてスチレン系化合物を一成分として含有するもの(特開平1-146944号公報参照)、SPS/ゴム系に対して相溶化剤としてア

タクチックポリスチレン鎖を含むブロック又はグラフト共重合体を添加するもの(特開平1-279944号公報参照)などがある。しかし、上記改良技術は、非相溶性のSPSとゴム成分の相溶性を改良し、ゴム成分の分散性及び界面強度の向上を目的として、ゴム成分あるいは相溶化剤としてアタクチックポリスチレン鎖を含むブロック又はグラフト共重合体を用いているため相溶化剤の効果が不充分であり、衝撃強度の向上度が低かった。例えば、スチレン-ジエン系共重合ゴムを用いる場合には韌性は向上するものの、二重結合の存在による耐熱安定性の点で問題があった。また、水素添加スチレン-ジエン共重合ゴムを用いた場合には、SPSとの相溶性が不充分であり、耐熱安定性は向上するものの、韌性の向上が充分とは言えなかった。また、ポリフェニレンエーテルを多量に添加することにより耐衝撃性の改良を行う場合、得られる組成物の色相低下、長期耐熱性の低下、SPSの結晶化の低下等の問題を避けることができなかつた。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決すべく銳意研究を重ねた。その結果、ゴム成分あ

るいは相溶化剤として、水素添加率が70～98モル%であるスチレン-ジエン-ジブロック共重合体又はスチレン-ジエン-スチレン-トリブロック共重合体又はスチレン-ジエン-ランダム共重合体をブレンドすることにより耐熱安定性を損なうことなく、耐衝撃性及び伸び性を大きく向上させたシンジオタクチックポリスチレン系樹脂組成物が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0004】すなわち、本発明は、(a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体5～98重量%及び(b) 水素添加率が70～98モル%であるスチレン-ジエン-ジブロック共重合体又はスチレン-ジエン-スチレン-トリブロック共重合体又はスチレン-ジエン-ランダム共重合体2～95重量%より成る耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物を提供するものである。また、本発明は、(a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体5～98重量%，(b) 水素添加率が70～98モル%であるスチレン-ジエン-ジブロック共重合体又はスチレン-ジエン-スチレン-トリブロック共重合体又はスチレン-ジエン-ランダム共重合体及び(c) オレフィン成分を含有するゴム状弾性体又はポリオレフィンより成り、(b) 成分と(c) 成分の合計が2～95重量%である耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物を提供するものである。

【0005】本発明において、(a) 成分であるシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、本発明の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物の基材成分として用いられる。ここでシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体におけるシンジオタクチック構造とは、立体構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法(¹³C-NMR法)により定量される。¹³C-NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言うシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャン)

リーブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)等があり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(プロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)等がある。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)等、また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)等がある。これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、水素化ポリスチレン及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。なお、上記スチレン系重合体は、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0006】このスチレン系重合体は、分子量について特に制限はないが、重量平均分子量が好ましくは10000以上、更に好ましくは50000以上である。更に、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することができる。ここで、重量平均分子量が10000未満のものでは、得られる組成物あるいは成形品の熱的性質、機械的性質が低下する場合があり好ましくない。このようなシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、例えば不活性炭化水素溶媒中、又は溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系单量体(上記スチレン系重合体に対応する单量体)を重合することにより製造することができる(特開昭62-187708号公報)。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)については特開平1-46912号公報、上記水素化重合体は特開平1-178505号公報記載の方法等により得ることができる。

【0007】(b) 成分である水素添加率が70～98モル%であるスチレン-ジエン-ジブロック共重合体又はスチレン-ジエン-スチレン-トリブロック共重合体又はスチレン-ジエン-ランダム共重合体は、韌性及び耐熱安定性を両立した樹脂組成物を得るために添加される。これは、二重結合が完全に水素添加されたスチレン-ジエン系共重合体に比較して(b) 成分中に少量残存する二重結合により、(a) 成分と(b) 成分、又は(a) 成分と(b)+(c) 成分の相溶性又は親和性が著しく向上するためと考えられる。(b) 成分の水素添加率は、原料であるスチレン-ジエン系共重合体の二重結合100モル%に対し、好ましくは70～98モル%、さらに好ましくは75～95モル%である。水素添加率が70モル%未満であると、組成物の耐熱安定性が低下し、また、98モル%を超えると韌性の向上効果が小さい。(b) 成分の具体例としては、例えば、スチレ

ン-ブタジエン-ジブロック共重合体 (S B R) , スチレン-ブタジエン-スチレン-トリブロック共重合体 (S B S) , スチレン-ブタジエン-ランダム共重合体 (S B) , スチレン-イソブレン-ジブロック共重合体 (S I R) , スチレン-イソブレン-スチレン-トリブロック共重合体 (S I S) , スチレン-イソブレン-ランダム共重合体 (S I) 等のスチレン-ジエン系ブロック, グラフト又はランダム共重合体を 70~98 モル% の範囲で水素添加したものが挙げられる。これらのうち、特に、スチレン-ブタジエン-スチレン-トリブロック共重合体を 70~98 モル% の範囲で水素添加したものが好ましく用いられる。 (a) 成分及び (b) 成分の配合割合は、(a) 成分 5~98 重量% 及び (b) 成分 2~95 重量% である。 (b) 成分が 2 重量% 未満では耐衝撃性の改良効果が少なく、95 重量% を超えると組成物の弾性率、耐熱性の低下が著しくなることがある。 (b) 成分は、好ましくは 5~90 重量% の範囲で用いられ、この範囲で耐衝撃性の改良効果、優れた弾性率及び耐熱性が得られる。また、(b) 成分のオレフィン部としては、以下に説明する (c) 成分のオレフィン成分を有するゴム状弾性体又はポリオレフィンと同一骨格のものあるいは相溶性の良いものが好ましく用いられる。

【0008】本発明の樹脂組成物は、さらに、(c) 成分としてオレフィン成分を含有するゴム状弾性体又はポリオレフィンを含有することができる。これらは、本発明の樹脂組成物の耐衝撃性を改良するために用いられる。このようなゴム状弾性体又はポリオレフィンとは、構造中にモノマー単位としてエチレン、プロピレン、ブチレン、オクテン、ブタジエン、イソブレン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、シクロペンタジエン等のオレフィン成分を含有するものである。ゴム状弾性体の具体例としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ネオブレン、スチレン-ブタジエンプロック共重合体ゴム (SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンプロック共重合体 (SBS)、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンプロック共重合体 (SEBS)、スチレン-イソブレンプロック-スチレンプロック共重合体 (SIS)、水素添加スチレン-イソブレンプロック-スチレンプロック共重合体 (SEPS)、エチレンプロピレンゴム (EPM)、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) 又はこれらを変性剤により変性したゴム等が挙げられる。これらのうち特に、SEBS、SBR、SBS、EPM、EPDM が好ましい。また、ポリオレフィンの具体例としては、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、高密度ポリエチレン、高圧法ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、環状ポリオレフィン、ポリブテン、1, 2

6

—ポリブタジエン及びこれらの共重合体などが挙げられる。なお、上記オレフィン成分を含有するゴム状弾性体又はポリオレフィンは、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。(c) 成分として用いるゴム状弾性体又はポリオレフィンは、樹脂組成物 100 重量% 中、(b) 成分と (c) 成分の合計が 2 ~ 95 重量%、好ましくは 5 ~ 90 重量% の範囲とする。2 重量% 未満では耐衝撃性の改善効果が少なく、95 重量% を超えると組成物の弾性率及び耐熱性の低下が著しい場合があり好ましくない。(b) 成分と (c) 成分の合計が 5 ~ 90 重量% の範囲である場合に耐衝撃性の改善が頭著となり、組成物の弾性率及び耐熱性も損なわれないため好ましい。また、(b) 成分と (c) 成分の比率に特に制限はないが、(b) / (c) = 1 / 99 以上が好ましい。1 / 9 未満では韌性の向上効果が小さいことがあり好ましくない。

【0009】本発明の樹脂組成物は、さらに(d)成分としてポリフェニレンエーテルを含有することができる。ポリフェニレンエーテルは、公知の化合物であり、
20 米国特許第3,306,874号、同3,306,875号、同3,257,357号及び同3,257,358号の各明細書を参考することができる。ポリフェニレンエーテルは、通常、銅アミン錯体、および二箇所もしくは三箇所を置換した一種以上のフェノール化合物の存在下で、ホモポリマー又はコポリマーを生成する酸化カップリング反応によって調製される。ここで、銅アミン錯体としては、第一、第二及び第三アミンから誘導される銅アミン錯体を使用できる。適切なポリフェニレンエーテルの例としては、ポリ(2,3-ジメチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2-メチル-6-クロロメチル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2-エチル-6-n-ブロピル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ[2-(4'-メチルフェニル)-1,4-フェニレンエーテル]；ポリ(2-ブロモ-4-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2-フェニル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2-メチル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2-クロロ-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2-クロロ-6-ブロピル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2,6-ジ-n-ブロピル-1,4-フェニレンエーテル)；ポリ(2-メチル-6-イソブロピル-1,4-フェニレンエーテル)；
30 ポリ(2-クロロ-6-メチル-1,4-フェニレンエーテル)；
40 ポリ(2-クロロ-6-メチル-1,4-フェニレンエーテル)；
50 ポリ(2-クロロ-6-メチル-1,4-フェニレンエーテル)；

レンエーテル) ; ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル) ; ポリ(2, 6-ジプロモ-1, 4-フェニレンエーテル) ; ポリ(2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル) ; ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレンエーテル) 及びポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) 等が挙げられる。また、例えば、前記ホモポリマーの調製に使用されるようなフェノール化合物の二種又はそれ以上から誘導される共重合体などの共重合体も適切である。さらに、例えば、ポリスチレン等のビニル芳香族化合物と前述のポリフェニレンエーテルとのグラフト共重合体及びブロック共重合体が挙げられる。これらのうちでは、特にポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) が好ましい。なお、上記ポリフェニレンエーテルは、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。(d) 成分の分子量に特に制限はないが、クロロホルム中25°Cで測定した固有粘度が0.4 dL/g以上であるのが好ましく、0.5 dL/g以上であるのがさらに好ましい。0.4 dL/g未満では耐衝撃性の改善効果が小さく好ましくないことがある。また、

(d) 成分を配合した組成物においては、その配合割合は(a) 成分5~98重量%、(b) 成分と(c) 成分の合計を1~90重量%とし、(d) 成分の添加割合は0.5~5.0重量%の範囲とする。この添加量が0.5重量%未満では耐衝撃性の改善効果が小さく、5.0重量%を超えると成形性を低下させることがあり好ましくない。

(d) 成分の添加量は、1.0~5.0重量%の範囲のとき、耐衝撃性の改善効果が顕著であり、成形性においても優れているため、この範囲が好ましい。

【0010】本発明の樹脂組成物には、さらに剛性及び耐熱性を向上させる目的で(e) 成分として無機充填材を必要に応じて配合することができる。無機充填材としては、繊維状、粒状、粉状等、様々なものが挙げられる。繊維状充填材としては、ガラス繊維、炭素繊維、ウイスカ、ケブラー繊維、セラミック繊維、金属繊維等が挙げられる。具体的に、ウイスカーとしてはホウ素、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素等、セラミック繊維としてはセッコウ、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム等、金属繊維としては銅、アルミニウム、鋼等がある。ここで、充填材の形状としてはクロス状、マット状、集束切断状、短纖維、フィラメント状のもの、ウイスカーがある。また、集束切断状の場合、長さが0.05~5.0mm、纖維径が5~20μmのものが好ましい。一方、粒状、粉状充填材としては、例えばタルク、カーボンブラック、グラファイト、二酸化チタン、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、オキシカルボン酸、アルミナ、カオリ

ン、炭化ケイ素、金属粉末、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスピース等が挙げられる。これら充填材のうち特にガラス充填材、例えばガラスフィラメント、ガラスファイバー、ガラスロビング、ガラスマット、ガラスパウダー、ガラスフレーク、ガラスピースが好ましい。

【0011】また、上記無機充填材は表面処理したものが好ましい。この表面処理に用いられるカップリング剤は、充填材と樹脂成分との接着性を良好にするために用いられるが、所謂シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤として公知のものの中から適宜選定して用いることができる。このシラン系カップリング剤の具体例としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(1, 1-エボキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピル-トリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-メチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-(4, 5-ジヒドロイミダゾール)プロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジラザン、N, O-(ビストリメチルシリル)アミド、N, N-ビス(トリメチルシリル)ウレア等が挙げられる。これらの中で好ましいのは、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エボキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のアミノシラン、エボキシシランである。

【0012】また、チタン系カップリング剤の具体例としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルバイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(1, 1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、

イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネートなどが挙げられる。これらの中で好ましいのは、イソプロピルトリ(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネートである。

【0013】このようなカップリング剤を用いて前記充填材の表面処理を行うには、通常の公知方法で行うことができ、特に制限はない。例えば、上記カップリング剤の有機溶媒溶液あるいは懸濁液をいわゆるサイジング剤として充填材に塗布するサイジング処理、あるいはヘンシェルミキサー、スパーミキサー、レーディゲミキサー、V型ブレンダーなどを用いての乾燥混合、スプレー法、インテグラルブレンド法、ドライコンセントレート法など、充填材の形状により適宜な方法にて行うことができるが、サイジング処理、乾式混合、スプレー法により行うことが望ましい。また、上記のカップリング剤とともにガラス用フィルム形成性物質を併用することができる。このフィルム形成性物質には、特に制限はなく、例えばポリエステル系、ポリエーテル系、ウレタン系、エポキシ系、アクリル系、酢酸ビニル系等の重合体が挙げられる。無機充填材を配合する場合、その配合割合は前記の(a)成分及び(b)成分及び場合により(c)成分及び場合により(d)成分からなる樹脂組成物100重量部に対して0.5~350重量部とする。無機充填材の配合量が0.5重量部未満であると、充填材としての充分な配合効果が認められず、一方350重量部を超えると、分散性が悪く、成形が困難になるという不都合が生じることがある。無機充填材の配合割合は、充填材としての効果、分散性及び成形性の点から5~200重量部の範囲とするのが好ましい。

【0014】さらに、本発明の樹脂組成物に必要に応じて、(f)成分として前記(a)成分との相溶性又は親和性を有し、かつ極性基を有する重合体を配合することができる。このような重合体は、無機充填材と樹脂との接着性を向上させる作用を有するものである。(a)成分との相溶性又は親和性を有し、かつ極性基を有する重合体とは、(a)成分との相溶性あるいは親和性を示す連鎖をポリマー鎖中に含有するものであり、例えば、シンジオタクチックポリスチレン、タクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、スチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル、ポリビニルメチルエーテル等を主鎖、ブロック鎖又はグラフト鎖として有する重合体が挙げられる。また、ここでいう極性基とは、前記無機充填材との接着性を向上させるものであればよく、具体的には、例えば酸無水物基、カルボン酸基、カルボ

ン酸エステル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸アミド、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩化物基、スルホン酸アミド基、スルホン酸塩基、エポキシ基、アミノ基、イミド基、オキサゾリン基などが挙げられる。

【0015】(f)成分の具体例としては、例えば、スチレン-無水マレイン酸共重合体(SMA)、スチレン-グリシルメタクリレート共重合体、末端カルボン酸変性ポリスチレン、末端エポキシ変性ポリスチレン、末端オキサゾリン変性ポリスチレン、末端アミン変性ポリスチレン、スルホン化ポリスチレン、スチレン系アイオノマー、スチレン-メチルメタクリレート-グラフトポリマー、(スチレン-グリシルメタクリレート)-メチルメタクリレート-グラフト共重合体、酸変性アクリル-スチレン-グラフトポリマー、(スチレン-グリシルメタクリレート)-スチレン-グラフトポリマー、ポリブチレンテレフタレート-ポリスチレン-グラフトポリマー、無水マレイン酸変性SPS、フマル酸変性SPS、グリシルメタクリレート変性SPS、アミン変性SPS等の変性スチレン系ポリマー、(スチレン-無水マレイン酸)-ポリフェニレンエーテル-グラフトポリマー、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル、フマル酸変性ポリフェニレンエーテル、グリシルメタクリレート変性ポリフェニレンエーテル、アミン変性ポリフェニレンエーテル等の変性ポリフェニレンエーテル系ポリマーなどが挙げられる。これらのうち特に、変性SPS、変性ポリフェニレンエーテルなどが好適である。なお、上記重合体は、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0016】なお、上記のような変性スチレン系ポリマーや変性ポリフェニレンエーテルは例えば各種のスチレン系ポリマー又はポリフェニレンエーテルを変性剤を用いて変性することにより得ることができるが、本発明の目的に使用可能であれば、これらの方針に限定されるものではない。例えば、変性SPSを製造する場合、原料SPSとしては、特に制限はなく、(a)成分として示した重合体を用いることができるが、(a)成分のSPSとの相溶性の観点から、スチレンと置換スチレンとの共重合体が好ましく用いられる。共重合体の組成比としては、特に制限はないが、置換スチレン量が1~50モル%であるのが好ましい。置換スチレン量が1モル%未満では変性が困難であり、50モル%を超えるとSPSとの相溶性が低下するため好ましくない。特に好ましいモノマーの具体例としては、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、ビニルスチレン等のアルキルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、クロルメチルスチレン等のハロゲン化アルキルスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン等のアルコキシスチレンなどが挙げられる。また、

(a) 成分の5重量%以下の使用量であれば、アタクチック構造を持つ上記重合体も使用可能である。5重量%を超えて使用すると組成物の耐熱性を低下させるため好ましくない。変性剤としては、エチレン性二重結合と極性基を同一分子内に含む化合物が使用でき、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸エステル、マレイミド及びそのN置換体、マレイン酸塩をはじめとするマレイン酸誘導体、フマル酸、フマル酸エステル、フマル酸塩をはじめとするフマル酸誘導体、無水イタコン酸、イタコン酸、イタコン酸エステル、イタコン酸塩をはじめとするイタコン酸誘導体、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アミド、アクリル酸塩をはじめとするアクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸塩、グリシジルメタクリレートをはじめとするメタクリル酸誘導体などが挙げられる。これらのうち、特に無水マレイン酸、フマル酸、グリシジルメタクリレートが好ましい。

【0017】変性S P Sは、溶媒、他樹脂の存在下、上記原料S P Sと上記の変性剤を反応させることにより得られる。変性には公知の方法が用いられるが、ロールミル、パンパリーミキサー、押出機などを用いて150～350℃の温度で溶融混練し、反応させる方法、また、ベンゼン、トルエン、キシレン等の溶媒中で加熱反応させる方法などが挙げられる。さらに、これらの反応を容易に進めるため、反応系にベンゾイルバーオキサイド、ジ-*t*-ブチルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、*t*-ブチルバーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、2, 3-ジフェニル-2, 3-ジメチルブタン等のラジカル発生剤を存在させることは有効である。また、好ましい変性方法としては、ラジカル発生剤の存在下に溶融混練する方法がある。また、変性の際に他樹脂を添加してもよい。これら、変性S P Sのうち、無水マレイン酸変性S P S及びフマル酸変性S P Sが特に好ましく用いられる。変性ポリフェニレンエーテルも、変性S P Sと同様の方法で得ることができ、原料ポリフェニレンエーテルとしては、(d)成分として記載したものを使用することができる。例えば、(d)成分として記載したポリフェニレンエーテルを前記の変性剤を用いて、変性S P Sの場合と全く同様の方法で変性することができる。変性ポリフェニレンエーテルのうち、特に無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル及びフマル酸変性ポリフェニレンエーテルが好ましく用いられる。

【0018】また、(f)成分である(a)成分との相溶性又は親和性を有し、かつ極性基を有する重合体の極性基含有率は、該重合体中0.01～20重量%であるのが好ましく、0.05～10重量%の範囲であるのがさらに好ましい。この含有率が0.01重量%未満では無機充填材との接着効果を発揮させるのに、該重合体を多量に添加する必要があり、組成物の力学物性、耐熱性及び成

形性を低下させることがあるため好ましくない。また、20重量%を超えると、(a)成分との相溶性が低下することがあるため好ましくない。(f)成分の配合量は、前記の(a)成分及び(b)成分及び場合により(c)成分及び場合により(d)成分からなる樹脂組成物100重量部に対して0.1～10重量部の範囲であるのが好ましく、0.5～8重量部の範囲であるのがより好ましい。この配合量が0.1重量部未満では無機充填材との接着効果が少なく、樹脂と無機充填材の接着性の不足を生じ、10重量部を超えると(a)成分の結晶性を低下させ、組成物の耐熱性及び成形性が著しく低下することがあるため好ましくない。この配合量が0.5～8重量部の範囲である場合に無機充填材との接着効果が高くなり、(a)成分の特性を損なうことがない。

【0019】その他、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を阻害しない限り、核剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、外部潤滑剤、可塑剤、帯電防止剤、着色剤、難燃剤、難燃助剤等の添加剤あるいはその他の熱可塑性樹脂を必要に応じて配合することができる。核剤としては、
20 アルミニウムジ(p-*t*-ブチルベンゾエート)をはじめとするカルボン酸の金属塩、メチレンビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウムをはじめとするリン酸の金属塩、タルク、フタロシアニン誘導体など、公知のものから任意に選択して用いることができる。なお核剤は、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。また、可塑剤としては、ポリエチレングリコール、ポリアミドオリゴマー、エチレンビスステアロアマイド、フタル酸エステル、ポリスチレンオリゴマー、ポリエチレンワックス、ミネラルオイル、シリコーンオイルなど、公知のものから任意に選択して、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。また、難燃剤としては、臭素化ポリスチレン、臭素化シンジオタクチックポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルなど公知のものから、難燃助剤としては、三酸化アンチモンをはじめとするアンチモン化合物、その他のものから、それぞれ任意に選択して用いることができ、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。酸化防止剤としては、(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アガス社製、PEP-36)、テトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル))プロピオネート(アデカ・アガス社製、MARK A060)等を用いることができる。なお酸化防止剤は、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。
30
40
50
【0020】本発明のスチレン系樹脂組成物は、前記の各必須成分及び所望により用いられる添加成分を所定の割合で配合し、ブレンドすることによって調製する。このブレンド方法としては、従来から知られている溶融混

13

練法、溶液ブレンド法等を適宜採用することができる。またカッピング剤で処理された無機充填材の配合方法としては、その他に、(a) 成分又はその組成物からなるシートとガラスマットを積層して溶融する方法、

(a) 成分又はその組成物、及び長纖維状無機充填材を液体中でスラリー状に混合させ、沈積後加熱する方法等を採用することができる。一般的にはバンパリーミキサー、ヘンシェルミキサーや混練ロールによる通常の溶融混練によることが好ましい。

【0021】

【実施例】次に、本発明を製造例、実施例及び比較例により更に詳しく説明する。

製造例1

内容積2リットルの反応容器に、精製スチレン1.0リットル、トリエチルアルミニウム1ミリモルを加え、80℃に加熱した後、予備混合触媒（ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド90マイクロモル、ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート90マイクロモル、トルエン29.1ミリモル、トリイソブチルアルミニウム1.8ミリモル）16.5ミリリットルを添加し、80℃で5時間重合反応を行った。反応終了後、生成物をメタノールで繰返し洗浄し、乾燥して重合体380gを得た。この重合体の重量平均分子量を、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒として、130℃でゲルバーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ、320000であり、また重量平均分子量/数平均分子量は2.60であった。また、融点及び¹³C-NMR測定により、この重合体はシンジオタクチック構造のポリスチレン（SPS）であることを確認した。

【0022】製造例2

内容積2リットルの反応容器に、精製スチレン0.9リットル、p-メチルスチレン0.1リットル、トリエチルアルミニウム1ミリモルを加え、80℃に加熱した後、予備混合触媒（ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド90マイクロモル、ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート90マイクロモル、トルエン29.1ミリモル、トリイソブチルアルミニウム1.8ミリモル）16.5ミリリットルを添加し、80℃で5時間重合反応を行った。反応終了後、生成物をメタノールで繰返し洗浄し、乾燥して重合体390gを得た。この重合体の重量平均分子量を、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒として、130℃でゲルバーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ、328000であり、また重量平均分子量/数平均分子量は2.60であった。また、融点及び¹³C-NMR測定により、この重合体はSPSであり、p-メチルスチレンを12モル%含有することを確認した。

【0023】製造例3

製造例2で得たスチレン-p-メチルスチレン共重合体

14

(p-メチルスチレン含有量12モル%) 1kg, 無水マレイン酸30g, ラジカル発生剤として2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン（日本油脂（株）製、商品名ノフマーBC）10gをドライブレンドし、30mm二軸押出機を用いてスクリュー回転数200rpm, 設定温度300℃で溶融混練を行った。このとき樹脂温度は約330℃であった。ストランドを冷却後、ペレット化し、無水マレイン酸変性SPSを得た。得られた変性SPS1gをエチルベンゼンに溶解した後、メタノールで再沈し、回収したポリマーをメタノールでソックスレー抽出し、乾燥後、IRスペクトルのカルボニル吸収の強度及び滴定により変性率を求めたところ変性率は1.05重量%であった。

【0024】製造例4

ポリフェニレンエーテル（固有粘度0.45d1/g, クロロホルム中, 25℃）1kg, 無水マレイン酸60g, ラジカル発生剤として2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン（日本油脂（株）製、商品名ノフマーBC）10gをドライブレンドし、30mm二軸押出機を用いてスクリュー回転数200rpm, 設定温度300℃で溶融混練を行った。このとき樹脂温度は約330℃であった。ストランドを冷却後、ペレット化し、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを得た。得られた変性ポリフェニレンエーテル1gをエチルベンゼンに溶解した後、メタノールでソックスレー抽出し、乾燥後、IRスペクトルのカルボニル吸収の強度及び滴定により変性率を求めたところ、変性率は2.0重量%であった。

【0025】実施例1

30 (a) 成分として製造例1で製造したシンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量320000, 重量平均分子量/数平均分子量2.60）80重量%及び(b) 成分として水素添加率が75モル%であるSEBS（（株）クラレ製、Septon KL-8006、水素添加率低減品）20重量%の合計100重量部に対して、酸化防止剤として(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトリルジホスファイト（アデカ・アガス社製PEP-36）0.1重量部及びテトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート（アデカ・アガス社製MARK A060）0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機で溶融混練を行いペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイソット試験片を得た。得られた試験片を用いて、耐熱試験（120℃, 500時間）前後のアイソット衝撃強度（JIS-K-7110に準拠）及び色調変化を測定した。結果を第1表に示す。なお、この色調の変化は、最も良いものを10とし、10～1の間で評価したものである。

50 【0026】実施例2～3及び比較例1～3

15

(b) 成分として第1表に示したものを用いた以外は、実施例1と同様に操作し、結果を第1表に示す。

【0027】実施例4

(a) 成分として製造例1で製造したシンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量320000、重量平均分子量／数平均分子量2.60）80重量%、(b) 成分として水素添加率が75モル%であるSEBS（(株)クラレ製、Septon KL-8006、水素添加率低減品）4重量%及び(c) 成分として水素添加スチレンーブタジエンースチレン共重合体（シェル化学(株)製、G1651）16重量%の合計100重量部に対して、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト（アデカ・アガス社製PEP-36）0.1重量部及びテトラキス（メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート（アデカ・アガス社製MARK A060）0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機で溶融混練を行いペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイソット試験片を得た。得られた試験片を用いて、耐熱試験（120℃、500時間）前後のアイソット衝撃強度（JIS-K-7110に準拠）及び色調変化を測定した。結果を第1表に示す。

【0028】実施例5～8及び比較例4～8

(b) 成分及び(c) 成分として第1表に示したものを用いた以外は、実施例4と同様に操作し、結果を第1表に示す。

【0029】実施例9

(a) 成分として製造例1で製造したシンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量320000、重量平均分子量／数平均分子量2.60）76重量%、(b) 成分として水素添加率が75モル%であるSEBS（(株)クラレ製、Septon KL-8006、水素添加率低減品）20重量%及び(d) 成分としてポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)（ $[\eta]=0.55 \text{ dL/g}$ 、クロロホルム中25℃）4重量%の合計100重量部に対して、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト（アデカ・アガス社製PEP-36）0.1重量部及びテトラキス（メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート（アデカ・アガス社製MARK A060）0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機で溶融混練を行いペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイソット試験片を得た。得られた試験片を用いて、耐熱試験（120℃、500時間）前後のアイソット衝撃強度（JIS-K-7110に準拠）及び色調変化を測定した。結果を第1表に示す。

16

ブレンドを行った後、二軸押出機で溶融混練を行いペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイソット試験片を得た。得られた試験片を用いて、耐熱試験（120℃、500時間）前後のアイソット衝撃強度（JIS-K-7110に準拠）及び色調変化を測定した。結果を第1表に示す。

【0030】実施例10～11及び比較例9～11

(b) 成分として第1表に示したものを用いた以外は、実施例9と同様に操作し、結果を第1表に示す。

【0031】実施例12

(a) 成分として製造例1で製造したシンジオタクチックポリスチレン（重量平均分子量320000、重量平均分子量／数平均分子量2.60）76重量%、(b) 成分として水素添加率が75モル%であるSEBS（(株)クラレ製、Septon KL-8006、水素添加率低減品）4重量%、(c) 成分として水素添加スチレンーブタジエンースチレン共重合体（シェル化学(株)製、G1651）16重量%及び(d) 成分としてポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)（ $[\eta]=0.55 \text{ dL/g}$ 、クロロホルム中25℃）4重量%の合計100重量部に対して、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト（アデカ・アガス社製PEP-36）0.1重量部及びテトラキス（メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート（アデカ・アガス社製MARK A060）0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機で溶融混練を行いペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイソット試験片を得た。得られた試験片を用いて、耐熱試験（120℃、500時間）前後のアイソット衝撃強度（JIS-K-7110に準拠）及び色調変化を測定した。結果を第1表に示す。

【0032】実施例13～16及び比較例12～16

(b) 成分及び(c) 成分として第1表に示したものを用いた以外は、実施例12と同様に操作し、結果を第1表に示す。なお、第1表中の(c) 成分の記号は、下記のものを表す。

G1651 ; Shell Chem. Co. SEBS

EPO7P ; 日本合成ゴム(株)製、EPM
E100G ; 出光石油化学(株)製、PP

【0033】

【表1】

第1表

| 製造例 1のS P S | 配 合 | | | | 耐熱試験120 °C×500hr | | | |
|-------------------|----------------------------------|----------------------------|--------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------|------|
| | (a) | (b) | (c) | (d) | 前 | 後 | | |
| | 水素化率70~98 モル%のオレフィン 1/共重合体 | オレフィン含有 ゴム又は ポリオレフィン | ジフェニル エーテル | アソシット | 74ショット | 色調の 変化 | | |
| | 添加量 水添率 重量% | 添加量 モル% 重量% | ルーフ名 添加量 重量% | 添加量 モル% 重量% | ノッチ付 強度 KJ/m ² | ノッチ付 強度 KJ/m ² | 目視 良10 ↓ 悪1 | |
| | | | | | | | | |
| 実施例1 | 8.0 | 7.5 | 2.0 | — | — | 15.1 | 9.2 | 7 |
| 実施例2 | 8.0 | 8.5 | 2.0 | — | — | 13.6 | 9.5 | 8 |
| 実施例3 | 8.0 | 9.5 | 2.0 | — | — | 13.0 | 9.9 | 8 |
| 実施例4 | 8.0 | 7.5 | 4 | G1651 | 1.6 | — | 13.7 | 9.9 |
| 実施例5 | 8.0 | 7.5 | 4 | EP07P | 1.6 | — | 6.9 | 6.0 |
| 実施例6 | 8.0 | 8.5 | 4 | EP07P | 1.6 | — | 6.5 | 5.9 |
| 実施例7 | 8.0 | 9.5 | 4 | EP07P | 1.6 | — | 6.3 | 6.1 |
| 実施例8 | 8.0 | 8.5 | 4 | E100G | 1.6 | — | 4.5 | 4.1 |
| 実施例9 | 7.6 | 7.5 | 2.0 | — | — | 26.8 | 18.5 | 7 |
| 実施例10 | 7.6 | 8.5 | 2.0 | — | — | 24.8 | 19.1 | 8 |
| 実施例11 | 7.6 | 9.5 | 2.0 | — | — | 28.5 | 19.0 | 9 |
| 実施例12 | 7.6 | 7.5 | 4 | G1651 | 1.6 | 4 | 21.0 | 18.5 |
| 実施例13 | 7.6 | 7.5 | 4 | EP07P | 1.6 | 4 | 9.0 | 7.8 |
| 実施例14 | 7.6 | 8.5 | 4 | EP07P | 1.6 | 4 | 8.5 | 7.5 |
| 実施例15 | 7.6 | 9.5 | 4 | EP07P | 1.6 | 4 | 8.0 | 7.2 |
| 実施例16 | 7.6 | 8.5 | 4 | E100G | 1.6 | 4 | 6.0 | 5.5 |

【0034】

【表2】

第1表 (つづき)

| 製造例 1のS P S | 配 合 | | | | 耐熱試験120 °C×500hr | | |
|-------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------|
| | (a) | (b) | (c) | (d) | 前 | 後 | |
| | 水素化率70~98 モル%のゴム又は エ共重合体 | オレフィン含有 ゴム又は ポリオレフィン | ジフェニル エーテル | 74.0ト 衝撃 強度 ノチ付 重量% | 74.0ト 衝撃 強度 ノチ付 重量% | 色調の 変化 目視 良10 悪1 | |
| | 添加量 重量% | 水添率 モル% | 添加量 重量% | ルーメン 名 | 添加量 重量% | 添加量 重量% | |
| | | | | | | | KJ/m ² |
| | | | | | | | KJ/m ² |
| 比較例1 | 80 | 100 | 20 | — | — | — | 6.0 5.5 10 |
| 比較例2 | 80 | 50 | 20 | — | — | — | 16.2 6.1 2 |
| 比較例3 | 80 | 0 | 20 | — | — | — | 19.1 4.2 1 |
| 比較例4 | 80 | 100 | 4 | G1651 | 16 | — | 5.9 5.3 10 |
| 比較例5 | 80 | 100 | 4 | EPOTP | 16 | — | 4.0 3.8 10 |
| 比較例6 | 80 | 50 | 4 | EPOTP | 16 | — | 7.1 3.5 3 |
| 比較例7 | 80 | 0 | 4 | EPOTP | 16 | — | 7.8 8.0 2 |
| 比較例8 | 80 | 100 | 4 | E1006 | 16 | — | 3.2 2.8 10 |
| 比較例9 | 76 | 100 | 20 | — | — | 4 | 18.2 14.3 10 |
| 比較例10 | 76 | 50 | 20 | — | — | 4 | 25.8 8.5 2 |
| 比較例11 | 76 | 0 | 20 | — | — | 4 | 32.4 6.0 1 |
| 比較例12 | 76 | 100 | 4 | G1651 | 16 | 4 | 17.0 14.1 10 |
| 比較例13 | 76 | 100 | 4 | EPOTP | 16 | 4 | 6.1 5.2 10 |
| 比較例14 | 76 | 50 | 4 | EPOTP | 16 | 4 | 9.3 4.9 3 |
| 比較例15 | 76 | 0 | 4 | EPOTP | 16 | 4 | 9.9 4.1 2 |
| 比較例16 | 76 | 100 | 4 | E1006 | 16 | 4 | 4.0 3.5 10 |

【0035】第1表に示した結果から明らかなようにゴム状弾性体として又は(c)成分に対する相溶化剤として水素添加率が70~98モル%である(b)成分を用いることによって、水素添加率が98モル%を超えるものを用いた場合と比較して衝撃強度を著しく向上させることができ、また、水素添加率が70モル%未満のものを用いた場合と比較して、衝撃強度及び色調の耐熱安定性を著しく向上させることができる。また、(d)成分を併用することによりさらに衝撃強度を向上させることができる。

【0036】実施例17

(a)成分として製造例1で製造したシンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量320000, 重量平均分子量/数平均分子量2.60)90重量%及び(b)成分として水素添加率が75モル%であるSEBS((株)クラレ製、Septon KL-8006、水素添加率低減品)10重量%の合計100重量部に対して、(f)成分として製造例3で製造した無水マレイン酸変性SPS3重量部、酸化防止剤として(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アガス社製PEP-36)0.1重量部及びテトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(アデカ・アガス社製MARK A060)0.1重量部を

加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機で(e)成分としてガラス繊維(旭ファイバーグラス社製、FT-712、10μm/3mm)30 43重量部サイドフィードしながら溶融混練を行いペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイソット試験片を得た。得られた試験片を用いて、耐熱試験(150°C, 500時間)前後のアイソット衝撃強度(JIS-K-7110に準拠)及び色調変化を測定した。原料の配合を第2表に、試験結果を第3表に示す。

【0037】実施例18~19及び比較例17~19

(b)成分として第2表に示すものを用い、(f)成分を製造例4で製造した無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルに変えた以外は、実施例17と同様に操作し、結果を第3表に示す。

【0038】実施例23

(a)成分として製造例1で製造したシンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量320000、重量平均分子量/数平均分子量2.60)90重量%、(b)成分として水素添加率が75モル%であるSEBS((株)クラレ製、Septon KL-8006、水素添加率低減品)2重量%及び(c)成分として水素添加スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(シェル化学(株)製、G1651)8重量%の合計100重量部に対して、50

(f) 成分として製造例4で製造した無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル3重量部、酸化防止剤として(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製PEP-36)0.1重量部及びテトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(アデカ・アーガス社製MARK A060)0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機で(e)成分としてガラス繊維(旭ファイバーグラス社製、FT-712、10μm/3mm)43重量部サイドフィードしながら溶融混練を行いペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイソット試験片を得た。得られた試験片を用いて、耐熱試験(150℃, 500時間)前後のアイソット衝撃強度(JIS-K-7110に準拠)及び色調変化を測定した。原料の配合を第2表に、試験結果を第3表に示す。

【0039】実施例24～27及び比較例23～27

(b) 成分及び(c)成分として第2表に示したもの用いた以外は、実施例23と同様に操作し、結果を第3表に示す。

【0040】製造例28

(a) 成分として製造例1で製造したシンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量320000, 重量平均分子量/数平均分子量2.60)88重量%, (b) 成分として水素添加率が75モル%であるSEBS((株)クラレ製、Septon KL-8006、水素添加率低減品)10重量%及び(d)成分としてポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)([η]=0.55d1/g、クロロホルム中25℃)2重量%の合計100重量部に対して、(f)成分として製造例4で製造した無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル3重量部、酸化防止剤として(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製PEP-36)0.1重量部及びテトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(アデカ・アーガス社製MARK A060)0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機で(e)成分としてガラス繊維(旭ファイバーグラス社製、FT-712、10μm/3mm)43重量部サイドフィードしながら溶融混練を行いペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイソット試験片を得た。得られた試験片を用いて、耐熱試験(150℃, 500時間)前後のアイソット衝撃強度(JIS-K-7110に準拠)及び色調変化を測定した。原料の配合を第2表に、試験結果を第3表に示す。

ット試験片を得た。得られた試験片を用いて、耐熱試験(150℃, 500時間)前後のアイソット衝撃強度(JIS-K-7110に準拠)及び色調変化を測定した。原料の配合を第2表に、試験結果を第3表に示す。

【0041】実施例29～30及び比較例28～30

(b) 成分として第2表に示したもの用いた以外は、実施例28と同様に操作し、結果を第3表に示す。

【0042】実施例31

10 (a) 成分として製造例1で製造したシンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量320000, 重量平均分子量/数平均分子量2.60)88重量%, (b) 成分として水素添加率が75モル%であるSEBS((株)クラレ製、Septon KL-8006、水素添加率低減品)2重量%, (c) 成分として水素添加スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(シェル化学(株)製、G1651)8重量%及び(d)成分としてポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)([η]=0.55d1/g、クロロホルム中25℃)2重量%の合計100重量部に対して、(f)成分として製造例4で20 製造した無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル3重量部、酸化防止剤として(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ・アーガス社製PEP-36)0.1重量部及びテトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(アデカ・アーガス社製MARK A060)0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーでドライブレンドを行った後、二軸押出機で(e)成分としてガラス繊維(旭ファイバーグラス社製、FT-712、10μm/3mm)43重量部サイドフィードしながら溶融混練を行いペレット化した。得られたペレットを用い、射出成形を行ってアイソット試験片を得た。得られた試験片を用いて、耐熱試験(150℃, 500時間)前後のアイソット衝撃強度(JIS-K-7110に準拠)及び色調変化を測定した。原料の配合を第2表に、試験結果を第3表に示す。

【0043】実施例32～35及び比較例31～35

(b) 成分及び(c)成分として第2表に示すものを用いた以外は、実施例31と同様に操作し、結果を第3表に示す。

【0044】

【表3】

第2表

| | 配 合 | | | | | | | | |
|-------|-----|------------|-----|---------|-----|-----|---------|-----|-----|
| | (a) | (b) | | (c) | (d) | (e) | (f) | | |
| | 製造例 | 水素化率70~98 | | オレフィン含有 | イカニ | ガラス | 変性S P S | | |
| | 1のS | モル%のスチレン-2 | | ゴム又は | ソーラ | 織維 | 又は | | |
| | PS | C共重合体 | | ポリオレフィン | | | 変性P P O | | |
| | 添加量 | 水添率 | 添加量 | ルード名 | 添加量 | 添加量 | 添加量 | 製造例 | 添加量 |
| | 重量% | モル% | 重量% | | 重量% | 重量% | | 重量% | 重量% |
| 実施例17 | 9.0 | 7.5 | 1.0 | — | — | — | 4.3 | 3 | 3 |
| 実施例18 | 9.0 | 8.5 | 1.0 | — | — | — | 4.3 | 3 | 3 |
| 実施例19 | 9.0 | 9.5 | 1.0 | — | — | — | 4.3 | 3 | 3 |
| 実施例20 | 9.0 | 7.5 | 1.0 | — | — | — | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例21 | 9.0 | 8.5 | 1.0 | — | — | — | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例22 | 9.0 | 9.5 | 1.0 | — | — | — | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例23 | 9.0 | 8.5 | 2 | 61651 | 8 | — | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例24 | 9.0 | 7.5 | 2 | EP07P | 8 | — | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例25 | 9.0 | 8.5 | 2 | EP07P | 8 | — | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例26 | 9.0 | 9.5 | 2 | EP07P | 8 | — | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例27 | 9.0 | 8.5 | 2 | 61006 | 8 | — | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例28 | 8.8 | 7.5 | 1.0 | — | — | 2 | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例29 | 8.8 | 8.5 | 1.0 | — | — | 2 | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例30 | 8.8 | 9.5 | 1.0 | — | — | 2 | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例31 | 8.8 | 8.5 | 2 | 61651 | 8 | 2 | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例32 | 8.8 | 7.5 | 2 | EP07P | 8 | 2 | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例33 | 8.8 | 8.5 | 2 | EP07P | 8 | 2 | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例34 | 8.8 | 9.5 | 2 | EP07P | 8 | 2 | 4.3 | 4 | 3 |
| 実施例35 | 8.8 | 8.5 | 2 | 61006 | 8 | 2 | 4.3 | 4 | 3 |

【0045】

30 【表4】

第2表 (つづき)

| 製造例 | 配 合 | | | | | | | | |
|-------|-----------|---------|-------|-------|---------|-----|-----|---------|-----|
| | (a) | | (b) | | (c) | | (d) | (e) | (f) |
| | 水素化率70~98 | オレフィン含有 | イソブチル | ガラス | 変性S P S | | | 又は | |
| | モル%のスルッジ | ゴム又は | YI-ル | 繊維 | 変性P P O | | | 又は | |
| PS | エ共重合体 | ポリオレフィン | | | | | | 変性P P O | |
| 添加量 | 水添率 | 添加量 | レード名 | 添加量 | 添加量 | 添加量 | 添加量 | 添加量 | 添加量 |
| 重量% | モル% | 重量% | | 重量% | 重量% | 重量% | 重量% | | 重量% |
| 比較例17 | 90 | 100 | 10 | — | — | — | 43 | 3 | 3 |
| 比較例18 | 90 | 50 | 10 | — | — | — | 43 | 3 | 3 |
| 比較例19 | 90 | 0 | 10 | — | — | — | 43 | 3 | 3 |
| 比較例20 | 90 | 100 | 10 | — | — | — | 43 | 4 | 3 |
| 比較例21 | 90 | 50 | 10 | — | — | — | 43 | 4 | 3 |
| 比較例22 | 90 | 0 | 10 | — | — | — | 43 | 4 | 3 |
| 比較例23 | 90 | 100 | 2 | G1651 | 8 | — | 43 | 4 | 3 |
| 比較例24 | 90 | 100 | 2 | EP07P | 8 | — | 43 | 4 | 3 |
| 比較例25 | 90 | 50 | 2 | EP07P | 8 | — | 43 | 4 | 3 |
| 比較例26 | 90 | 0 | 2 | EP07P | 8 | — | 43 | 4 | 3 |
| 比較例27 | 90 | 100 | 2 | E100G | 8 | — | 43 | 4 | 3 |
| 比較例28 | 88 | 100 | 10 | — | — | 2 | 43 | 4 | 3 |
| 比較例29 | 88 | 50 | 10 | — | — | 2 | 43 | 4 | 3 |
| 比較例30 | 88 | 0 | 10 | — | — | 2 | 43 | 4 | 3 |
| 比較例31 | 88 | 100 | 2 | G1651 | 8 | 2 | 43 | 4 | 3 |
| 比較例32 | 88 | 100 | 2 | EP07P | 8 | 2 | 43 | 4 | 3 |
| 比較例33 | 88 | 50 | 2 | EP07P | 8 | 2 | 43 | 4 | 3 |
| 比較例34 | 88 | 0 | 2 | EP07P | 8 | 2 | 43 | 4 | 3 |
| 比較例35 | 88 | 100 | 2 | E100G | 8 | 2 | 43 | 4 | 3 |

[0046]

30

【表5】

27
第3表

| | 耐熱試験 (150°C × 500 hr) | | |
|-------|-----------------------|--------------------|-------------------------------|
| | 前 | | 後 |
| | アイソット衝撃 強度 ノッチ付 | アイソット衝撃 強度 ノッチ付 | 色調変化 (目視) 良 10 ↓ 悪 1 |
| | KJ/m ² | KJ/m ² | |
| 実施例17 | 10.5 | 10.0 | 8 |
| 実施例18 | 10.2 | 9.8 | 8 |
| 実施例19 | 9.9 | 9.5 | 9 |
| 実施例20 | 12.0 | 11.3 | 8 |
| 実施例21 | 11.8 | 11.4 | 8 |
| 実施例22 | 11.5 | 11.1 | 9 |
| 実施例23 | 11.4 | 11.0 | 10 |
| 実施例24 | 9.5 | 8.8 | 9 |
| 実施例25 | 9.5 | 8.7 | 10 |
| 実施例26 | 9.4 | 8.7 | 10 |
| 実施例27 | 8.9 | 8.3 | 10 |
| 実施例28 | 12.9 | 12.1 | 8 |
| 実施例29 | 12.8 | 12.2 | 8 |
| 実施例30 | 12.6 | 12.0 | 8 |
| 実施例31 | 12.4 | 12.0 | 9 |
| 実施例32 | 10.3 | 9.8 | 9 |
| 実施例33 | 10.2 | 9.6 | 9 |
| 実施例34 | 10.0 | 9.6 | 10 |
| 実施例35 | 9.7 | 9.3 | 9 |

【0047】

【表6】

28
第3表 (つづき)

| | 耐熱試験 (150°C × 500 hr) | | |
|-------|-----------------------|--------------------|-------------------------------|
| | 前 | | 後 |
| | アイソット衝撃 強度 ノッチ付 | アイソット衝撃 強度 ノッチ付 | 色調変化 (目視) 良 10 ↓ 悪 1 |
| | KJ/m ² | KJ/m ² | |
| 比較例17 | 9.1 | 8.8 | 10 |
| 比較例18 | 10.7 | 6.1 | 4 |
| 比較例19 | 10.9 | 5.5 | 2 |
| 比較例20 | 10.8 | 9.9 | 10 |
| 比較例21 | 12.3 | 7.0 | 3 |
| 比較例22 | 12.6 | 5.8 | 1 |
| 比較例23 | 10.6 | 9.8 | 10 |
| 比較例24 | 8.9 | 8.3 | 10 |
| 比較例25 | 9.7 | 6.1 | 4 |
| 比較例26 | 9.9 | 5.8 | 2 |
| 比較例27 | 8.0 | 7.5 | 10 |
| 比較例28 | 11.8 | 11.2 | 9 |
| 比較例29 | 13.1 | 7.8 | 2 |
| 比較例30 | 13.3 | 6.2 | 1 |
| 比較例31 | 11.7 | 11.1 | 10 |
| 比較例32 | 9.4 | 8.9 | 10 |
| 比較例33 | 10.4 | 6.9 | 4 |
| 比較例34 | 10.6 | 6.4 | 2 |
| 比較例35 | 8.8 | 8.2 | 10 |

【0048】第3表に示した結果から明らかなように、無機充填材添加系においてもゴム状弾性体又は(c)成分の相溶化剤として、水素添加率が70~98モル%である(b)成分を用いることにより、水素添加率が98モル%を超えるものを用いた場合と比較して衝撃強度を著しく向上させることができ、また、水素添加率が70モル%未満のものを用いた場合と比較して衝撃強度、色調の耐熱安定性を著しく向上させることができる。また、(d)成分を併用することによりさらに衝撃強度を向上させることができる。

【0049】

【発明の効果】以上の如く、本発明の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物は、耐衝撃性に優れており、成形法に捕らわれることなく、S P S のもつ耐熱安定性を損なうことなく、優れた物性を有する成形品を提供することができる。したがって、本発明の耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物は、例えば、射出成形による各種成形品、押出成形によるシート、フィルム等、押出成形及び熱成形による容器、トレイ等、押出成形及び延伸による一軸、

29

二軸延伸フィルム、シート等、紡糸による繊維状成形品

30

などの製造に有効な利用が期待される。